

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Oktober 2005 (13.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/095304 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 41/00**, 35/109, C03C 23/00, B23K 26/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003227

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 2005 (26.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10 2004 015 357.4 30. März 2004 (30.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SCHOTT AG [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WITZMANN, André [DE/DE]; Wolfreuther Strasse 18, 85674 Waldershof (DE). TRINKS, Ulla [DE/DE]; Wiesauer Strasse 23, 95666 Mitterteich (DE). ARTMANN, Rainer [DE/DE]; Pechofenerstrasse 12, 95666 Mitterteich (DE).

(74) Anwälte: FUCHS, Jürgen usw.; Söhnleinstr. 8, 65201 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

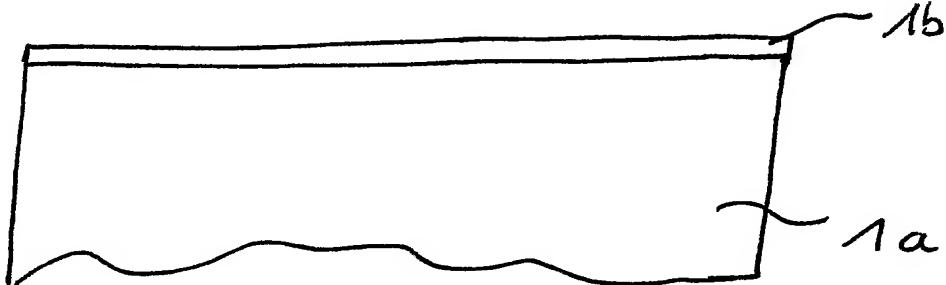
Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REFRACTORY MATERIAL AND ITS USE, AND METHOD FOR TREATING REFRACTORY MATERIAL

(54) Bezeichnung: FEUERFESTMATERIAL UND SEINE VERWENDUNG SOWIE VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON FEUERFESTMATERIAL



(57) Abstract: The invention relates to a method for treating refractory material which consists of fireclay, light-weight refractory bricks, sillimanite bricks, zirconium and zirconium-containing bricks, and fusion-cast bricks with compositions from Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 and/or MgO or CrO in order to render it corrosion-resistant so that it withstands contact with a glass melt for a longer time. The surface of the material is treated by laser radiation, forming a vitreous surface layer having a thickness of 100 to 1000 μm .

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial, bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO , vorgeschlagen, um es korrosionsfest zu machen, so dass es einem Kontakt mit einer Glasschmelze länger standhält. Die Oberfläche wird mittels Laserstrahlung behandelt. Es bildet sich eine glasartige Oberflächenschicht der Dicke 100 bis 1000 μm aus.

WO 2005/095304 A1



Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Feuerfestmaterial und seine Verwendung sowie Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial, dessen Oberfläche vorzugsweise von einer Glasschmelze kontaktiert wird. Die Erfindung betrifft auch das Feuerfestmaterial an sich, insbesondere Verwendungen des Feuerfestmaterials, eine Vorrichtung zum Herstellen und/oder Verarbeiten von Glasschmelzen sowie ein Verfahren zur Herstellung und/oder Verarbeitung von Glasschmelzen.

Bei der Glasherstellung kommen Glaswannen, Speiserinnen, Pfeifen, Ziehwerkzeuge und dergleichen zum Einsatz, die aus Feuerfestmaterial bestehen oder mit Feuerfestmaterial ausgekleidet sind und die den hohen Temperaturen der Glasschmelze standhalten müssen.

Unter Feuerfestmaterial werden Schamotte, Feuerleichtsteine, Silimanitsteine, Zirkonsteine u. zirkonhaltige Steine, sowie schmelzgegossene Steine mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO verstanden.

Diese Feuerfestmaterialien besitzen zum Teil große Poren, Ausblühungen und eine hohe Gasdurchlässigkeit, was wiederum die Glasschmelze nachteilig beeinflusst, indem Blasen, Kristalle, Knoten, Steine u. s. w. entstehen können oder von der Schmelze aufgenommen werden. Auch durch die mechanische Bearbeitung von Feuerfestmaterialien entstehen Poren, die durch chemischen Angriff der Glasschmelze zur Korrosion des Feuerfestmaterials führen. Da die Glasschmelze, Abgase oder Brennerflammen das Feuerfestmaterial korrodieren, sind die Standzeiten des Feuerfestmaterials nicht

zufriedenstellend, so dass bereits nach kurzer Einsatzzeit der Ausbau des Feuerfestmaterials vorgenommen werden muss, was mit entsprechenden Kosten verbunden ist.

Aus DE 102 44 040 C1 ist ein Sinterquarzgutmaterial für die Verwendung in Glasschmelzaggregaten bekannt. Dieses Material, das nicht unter die vorne gegebene Definition eines Feuerfestmaterials fällt, ist zweischichtig aufgebaut und besteht aus einer feinkörnigen, mit der Schmelze in Kontakt stehenden Schicht und einer grobkörnigen Schicht. Die feinkörnige Schicht, die auch durch Hitzeeinwirkung oder durch gezielte Verunreinigungen mit Alkalien verglast sein kann, wandelt sich leicht in eine gegenüber der Schmelze beständigere Cristobalitschicht um, während die grobkörnige Schicht für eine gute mechanische Festigkeit sorgt. Die Herstellung solcher Bauteile ist jedoch kompliziert und das vollständig aus SiO_2 bestehende Material ist bei höheren Temperaturen, die z.B. bei der Herstellung von Spezialgläsern auftreten, einen hohem Verschleiß unterworfen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO zur Verfügung zu stellen, das einerseits die Korrosion von Feuerfestmaterial verhindert und andererseits die Glasschmelze bzw. die Eigenschaften des Glasprodukts nicht nachteilig beeinflusst. Es ist auch Aufgabe der Erfindung, ein korrosionsfestes Feuerfestmaterial anzugeben.

Weiterhin ist es auch Aufgabe der Erfindung, besondere Verwendungen des behandelten Feuerfestmaterials, eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Herstellen und/oder zum Verarbeiten von Glas anzugeben.

Das Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO sieht vor, dass die Oberfläche des Feuerfestmaterials mittels Laserstrahlung behandelt wird.

Es hat sich herausgestellt, dass durch die Laserbehandlung eine Minimierung der Porosität sowie eine Verfestigung und Härtung der Oberfläche durch teilweise oder vollständige Verglasung der silikatischen Bestandteile des Feuerfestmaterials erfolgt. Es hat sich gezeigt, dass die mechanischen Spannungen, die bei der Umformung der Oberflächenschicht generiert werden, die mechanische Festigkeit der Oberflächenschicht nicht negativ beeinflussen.

Vorzugsweise wird die Oberfläche des Feuerfestmaterials durch die Laserstrahlung auf mindestens $2000^{\circ}C$ aufgeheizt. Das Verfahren hat den Vorteil, dass nur die relevante Oberfläche und nicht das gesamte Material aufgeheizt werden muss. Die Verglasung der Oberfläche erfordert eine intensive Wärmestrahlungsquelle (wie z.B. H_2 - oder Plasmabrenner bzw. Laser). Laserstrahlung hat den Vorteil, dass sie eine hohe Energiedichte, eine definierte Formung des Heizspots und eine sehr gute Einstellbarkeit und Reproduzierbarkeit der Heizleistung bietet. Der Laserenergieeintrag ist nicht an ein Medium gebunden, wie im Fall z.B. schnell strömender Brennergase, die zu einer Verformung der sich bildenden Schmelzsenschicht als auch zu Kontaminationen führen können.

Vorzugsweise beträgt die Leistungsdichte, die in die Oberfläche eingebracht wird, ca. $2-4\text{ W/mm}^2$, insbesondere ca. 3 W/mm^2 . Die effektive Bestrahlungszeit beträgt 0,1 bis 5 s, vorzugsweise 0,5 bis 3 s.

Es werden vorteilhafterweise Laserstrahlen mit einer Wellenlänge im Bereich von 9 bis 11 μm verwendet.

Vorzugsweise wird ein CO₂-Laser verwendet. CO₂-Laser haben den Vorteil, dass die abgestrahlte Wellenlänge im Bereich von 10,6 μm liegt. Es hat sich gezeigt, dass CO₂-Laser die Hochleistungslaser sind, die am besten an die Absorptionseigenschaften des Feuerfestmaterials angepasst sind. Das Laserbehandlungsverfahren hat weiterhin den Vorteil, dass keine Nebenprodukte wie z.B. CO_x oder Wasserdampf entstehen, die die Oberfläche z.B. bei der Anwendung von H₂-Brennern nachteilig beeinflussen könnten.

Vorzugsweise wird die Oberfläche mittels eines Laserstrahls mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1-10 mm/s behandelt, wobei der Laserstrahl auf der Oberfläche einen Durchmesser von 2-5 mm aufweist. Es werden dadurch Leistungsdichten im Bereich von 2-4 W/mm² erzeugt, die zu einer geschlossenen glasartigen Schicht auf der Oberfläche des Feuerfestmaterials führen, ohne dass ein Materialabtrag erfolgt.

In Abhängigkeit von der Glasart ist es vorteilhaft, wenn die Oberfläche vor oder während der Laserbehandlung mit einem Pulver oder mit einer Lösung in Wasser, Alkoholen, Ketonen oder anderen besprührt wird, das die zirkonium- und/oder aluminiumhaltige Verbindung aufweist. Die Oberflächenschicht wird dadurch in der Weise verändert, dass eine unerwünschte Kristallisation der kontaktierenden Glasschmelze verhindert wird. Außerdem kann der gesamte Keramikkörper mit Lösungen, die zirkoniumhaltige Verbindungen enthalten, infiltriert werden.

Das Feuerfestmaterial kann nach der Laserbehandlung wie üblich getempert werden.

Das erfindungsgemäße Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO , dessen Oberfläche vorzugsweise von einer Glasschmelze kontaktiert wird, weist eine mit Laserstrahlung behandelte Oberfläche auf.

Die Oberflächenschicht ist vorzugsweise eine geschlossene glasartige Schicht, die als Hauptbestandteile die Komponenten des Feuerfestmaterials aufweist.

Vorzugsweise weist das Feuerfestmaterial eine Oberflächenschicht der Dicke von 100-1000 μm auf. Es hat sich gezeigt, dass derartige Dicken ausreichend sind, um Transportvorgänge durch diese Schicht aus dem Feuerfestmaterial in die Glasschmelze und umgekehrt wirkungsvoll auszuschließen.

Vorzugsweise befinden sich in der Oberflächenschicht Zirkonium- und/oder Aluminium-Verbindungen. Diese Verbindungen befinden sich dann in der Oberflächenschicht, wenn ein entsprechendes Pulver oder eine Lösung vor oder während der Laserbehandlung aufgebracht wird.

Besondere Verwendungen dieses mit Laserstrahlung behandelten Feuerfestmaterials bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO bestehen darin, das Feuerfestmaterial für die Ausbildung von Glaswannen, Dannerpfeifen, Speiserrinnen und/oder Ziehwerkzeuge einzusetzen.

Weitere Verwendungen betreffen den Ofenbau, insbesondere den Glasofenbau und hier außer den Glaswannen auch die Hafenöfen, wo

das Feuerfestmaterial für eine höhere Beständigkeit gegen aggressive Gase, hohe Temperaturen usw. eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Herstellen und/oder Verarbeiten von Glasschmelzen, die mit der Glasschmelze in Kontakt stehende Komponenten aus Feuerfestmaterial aufweist, sieht vor, dass das Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO eine mit Laserstrahlung behandelte Oberfläche aufweist. Derartige Vorrichtungen weisen deutlich längere Standzeiten auf, so dass die Kosten für den Austausch von Feuerfestmaterial in diesen Vorrichtungen deutlich reduziert werden können.

Das Verfahren zur Herstellung und/oder zur Verarbeitung von Glasschmelzen sieht vor, dass die Glasschmelze Oberflächen von Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO kontaktiert, die mittels Laserstrahlung behandelt worden sind.

Nachfolgend werden beispielhafte Ausführungsformen anhand der Figuren erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1a einen schematischen Schnitt durch das Feuerfestmaterial

Fig. 1b eine REM-Aufnahme von Feuerfestmaterial mit angrenzender Glasschicht.

In einer Versuchsanordnung wurde ein Feuerfestmaterial, wie es für eine Dannerpfeife verwendet wird, einer Laserstrahlbehandlung unterzogen. Dazu wurde ein 100 W CO₂-Laser mit einem Strahldurchmesser von etwa 4 mm eingesetzt. Eine Laseroptik wurde mit einer Z-φ-Translationseinheit (2mm Schritte) über das Feuerfestmaterial bewegt, so dass eine sich leicht überlappende Laserspur auf dem Feuerfestkörper erzeugt wurde. Bei einer Laserleistung von etwa 40 W wurde die Vorschubgeschwindigkeit zwischen 1,65 und 5 mm/s variiert. Auf diese Weise wurde eine Dannerpfeife mit einem Durchmesser von 190 mm bearbeitet. Für einen Umfangsstreifen der Breite 20 cm wurden ca. 8 h benötigt.

Anschließend wurde eine Glasschmelze mit diesem Feuerfestmaterial kontaktiert. Bei einer Belastung mit einer Glasschmelze von ca. 1280 °C stellte sich heraus, dass die an der Oberfläche gebildete glasartige Schicht stabil bleibt. Durch den Einsatz von Werkzeugen mit einer laserbehandelten Oberfläche werden die insgesamt erforderlichen Umrüstzeiten verkürzt, die Werkzeugkorrosion verringert und die Qualität der gefertigten Produkte erhöht.

In der Figur 1a ist schematisch ein Schnitt durch ein Feuerfestmaterial 1a dargestellt. Durch die Laserbehandlung erfolgt an der Oberfläche eine Umwandlung, so dass sich eine glasartige Oberflächenschicht 1b ausbildet.

In der Figur 1b ist eine REM-Aufnahme einer solchen mit Laserstrahlung behandelten Feuerfestschicht dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die als „Laserschicht“ bezeichnete Schicht 1b eine deutlich dichtere Struktur als die darunter liegende Schicht 1a aufweist. Die angrenzende Glasschicht ist blasenfrei.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO , dessen Oberfläche vorzugsweise von einer Glasschmelze kontaktiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche mittels Laserstrahlung behandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche des Feuerfestmaterials durch die Laserstrahlung auf mindestens $2000^{\circ}C$ aufgeheizt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Leistungsdichte von 2 bis 4 W pro mm^2 in die Oberfläche eingebracht wird.
4. Verfahren nach einer der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Laserbehandlung mit einer effektiven Bestrahlungszeit von 0,1 bis 5 s durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche mittels eines Laserstrahls mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1-10mm/s behandelt wird, wobei der Laserstrahl auf der Oberfläche einen Durchmesser von 2-5 mm aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge im Bereich von 9 bis 11 μm verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein CO₂-Laser verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche vor oder während der Laserbehandlung mit einem Pulver oder mit einer Lösung besprüht, oder der Keramikkörper mit einer Lösung infiltriert wird, das/die zirkonium- und/oder aluminiumhaltige Verbindungen aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Feuerfestmaterial nach der Laserbehandlung getempert wird.
10. Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ und/oder MgO bzw. CrO, dessen Oberfläche vorzugsweise von einer Glasschmelze kontaktiert wird, **gekennzeichnet durch** eine mit Laserstrahlen behandelte Oberfläche.
11. Feuerfestmaterial nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Feuerfestmaterial (1a) eine glasartige Oberflächenschicht (1b) aufweist.
12. Feuerfestmaterial nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberflächenschicht (1b) eine Dicke von 100-1000 µm aufweist.

13. Feuerfestmaterial nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich in der Oberflächenschicht (1b) Zirkonium- und/oder Aluminium-Verbindungen befinden.
14. Verwendung eines Feuerfestmaterials nach einem der Ansprüche 10 bis 13 für den Ofenbau, für Dannerpfeifen, für Speiserrinnen und/oder für Ziehwerkzeuge.
15. Vorrichtung zum Herstellen und/oder zur Verarbeitung von Glasschmelzen, die mit der Glasschmelze in Kontakt stehende Komponenten aus Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Feuerfestmaterial eine mit Laserstrahlen behandelte Oberfläche aufweist.
16. Verfahren zur Herstellung und/oder Verarbeitung von Glasschmelzen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Glasschmelze Oberflächen von Feuerfestmaterial bestehend aus Schamotte, Feuerleichtsteinen, Silimanitsteinen, Zirkon- und zirkonhaltigen Steinen, sowie schmelzgegossenen Steinen mit Zusammensetzungen aus Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und/oder MgO bzw. CrO kontaktiert, die mittels Laserstrahlung behandelt worden sind.

1/3

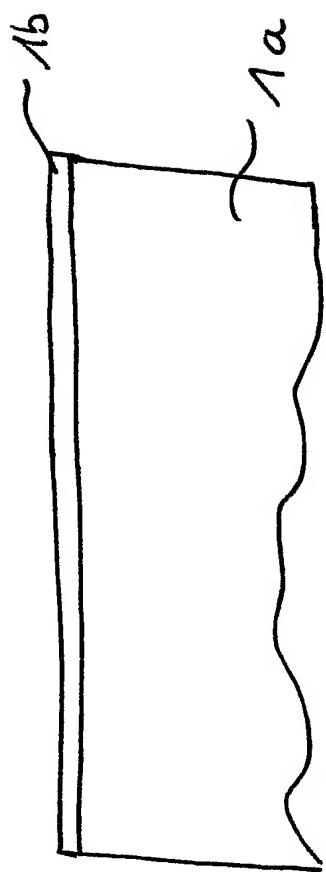
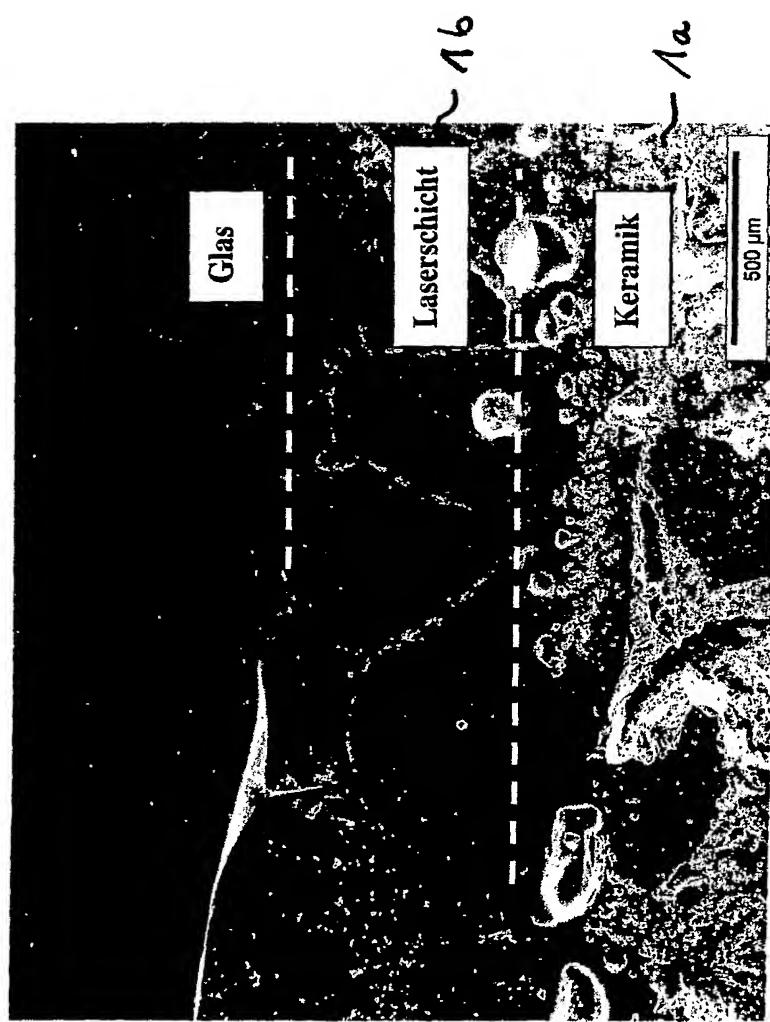


Fig. 1a

2/3

Fig. 1b



3/3

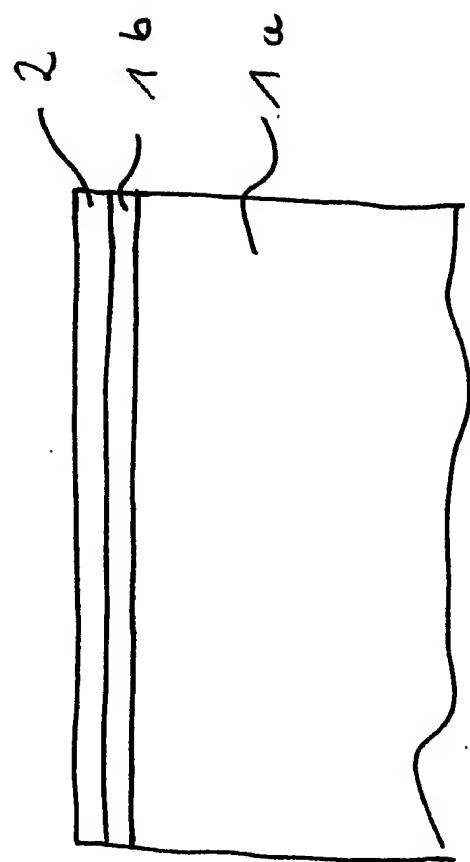


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C04B41/00 C04B35/109 C03C23/00 B23K26/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C04B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198749 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1987-344199 XP002328176 & JP 62 246885 A (MITSUBISHI MINING & CEMENT CO) 28 October 1987 (1987-10-28) abstract</p> <p>-----</p> <p>GB 1 307 263 A (AMERICAN OPTICAL CORPORATION) 14 February 1973 (1973-02-14) claims 1,2,7; example 3</p> <p>-----</p> <p>WO 95/35269 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC; LI, LIN; SPENCER, JULIAN, TIMOTHY; STEEN, W) 28 December 1995 (1995-12-28) page 1, line 1 - page 1, line 30; claims 1,8,9,12</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1,8,10, 11,13,16
Y		1,4,6-8, 10-12
Y		1-7
X Further documents are listed in the continuation of box C.		X Patent family members are listed in annex.
° Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
"&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
13 May 2005		01/06/2005
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Vathilakis, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No	
PCT/EP2005/003227	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 37 35 444 A1 (STOPINC AG; STOPINC AG, BAAR, CH) 16 February 1989 (1989-02-16) Sp. 7, 1.15-24, Ansprüche 1-3 -----	1, 3-8, 10-12
Y	GB 2 349 609 A (* ANOLAZE CORPORATION) 8 November 2000 (2000-11-08) Seite 1, Z. 1 bis Seite 3, 1. 15 abstract; claims 1-3 -----	1-7
Y	NAKADA K ET AL: "SURFACE TREATMENT OF OXIDE CERAMICS" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, COLUMBUS, US, vol. 108, no. 20, 1 May 1988 (1988-05-01), page 313, XP000018794 ISSN: 0009-2258 the whole document -----	1, 7
A	DE 44 05 203 A1 (AESCULAP AG, 78532 TUTTLINGEN, DE) 24 August 1995 (1995-08-24) the whole document -----	1-16
A	GEDRAT O ET AL: "BEARBEITUNG TECHNISCHER KERAMIK MIT LASERSTRÄHLUNG" SPRECHSAAL, VERLAG DES SPRECHSAAL MULLER UND SCHMIDT, COBURG, DE, vol. 124, no. 9, 1 September 1991 (1991-09-01), pages 554, 556, 559-56, XP000235168 ISSN: 0341-0676 the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003227

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 62246885	A	28-10-1987	NONE		
GB 1307263	A	14-02-1973	DE	2032577 A1	13-05-1971
WO 9535269	A	28-12-1995	WO	9535269 A1	28-12-1995
DE 3735444	A1	16-02-1989	CH BR FR GB IT JP ZA	674813 A5 8803724 A 2618705 A1 2208383 A ,B 1226521 B 1057970 A 8805599 A	31-07-1990 14-02-1989 03-02-1989 30-03-1989 24-01-1991 06-03-1989 26-04-1989
GB 2349609	A	08-11-2000	US	6064034 A	16-05-2000
DE 4405203	A1	24-08-1995	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003227

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B41/00 C04B35/109 C03C23/00 B23K26/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198749 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1987-344199 XP002328176 & JP 62 246885 A (MITSUBISHI MINING & CEMENT CO) 28. Oktober 1987 (1987-10-28) Zusammenfassung	1, 8, 10, 11, 13, 16
Y	GB 1 307 263 A (AMERICAN OPTICAL CORPORATION) 14. Februar 1973 (1973-02-14) Ansprüche 1,2,7; Beispiel 3	1, 4, 6-8, 10-12
Y	WO 95/35269 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC; LI, LIN; SPENCER, JULIAN, TIMOTHY; STEEN, W) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) Seite 1, Zeile 1 - Seite 1, Zeile 30; Ansprüche 1,8,9,12	1-7
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Mai 2005	01/06/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Vathilakis, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003227

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 37 35 444 A1 (STOPINC AG; STOPINC AG, BAAR, CH) 16. Februar 1989 (1989-02-16) Sp. 7, 1.15-24, Ansprüche 1-3 -----	1,3-8, 10-12
Y	GB 2 349 609 A (* ANOLAZE CORPORATION) 8. November 2000 (2000-11-08) Seite 1, Z. 1 bis Seite 3, 1. 15 Zusammenfassung; Ansprüche 1-3 -----	1-7
Y	NAKADA K ET AL: "SURFACE TREATMENT OF OXIDE CERAMICS" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, Bd. 108, Nr. 20, 1. Mai 1988 (1988-05-01), Seite 313, XP000018794 ISSN: 0009-2258 das ganze Dokument -----	1,7
A	DE 44 05 203 A1 (AESCULAP AG, 78532 TUTTLINGEN, DE) 24. August 1995 (1995-08-24) das ganze Dokument -----	1-16
A	GEDRAT O ET AL: "BEARBEITUNG TECHNISCHER KERAMIK MIT LASERSTRAHLUNG" SPRECHSAAL, VERLAG DES SPRECHSAAL MULLER UND SCHMIDT. COBURG, DE, Bd. 124, Nr. 9, 1. September 1991 (1991-09-01), Seiten 554,556,559-56, XP000235168 ISSN: 0341-0676 das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003227

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 62246885	A	28-10-1987	KEINE		
GB 1307263	A	14-02-1973	DE	2032577 A1	13-05-1971
WO 9535269	A	28-12-1995	WO	9535269 A1	28-12-1995
DE 3735444	A1	16-02-1989	CH BR FR GB IT JP ZA	674813 A5 8803724 A 2618705 A1 2208383 A , B 1226521 B 1057970 A 8805599 A	31-07-1990 14-02-1989 03-02-1989 30-03-1989 24-01-1991 06-03-1989 26-04-1989
GB 2349609	A	08-11-2000	US	6064034 A	16-05-2000
DE 4405203	A1	24-08-1995	KEINE		